

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-148187  
(P2002-148187A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 1 N 21/27		G 0 1 N 21/27	C 2 G 0 5 9
G 0 2 B 6/12		33/543	5 9 5 2 H 0 4 7
6/13		G 0 2 B 6/12	Z
// G 0 1 N 33/543	5 9 5		N
			M
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-339895(P2000-339895)

(22) 出願日 平成12年11月8日(2000.11.8)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(71) 出願人 000102739

エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー  
株式会社  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

(72) 発明者 丹羽 修

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

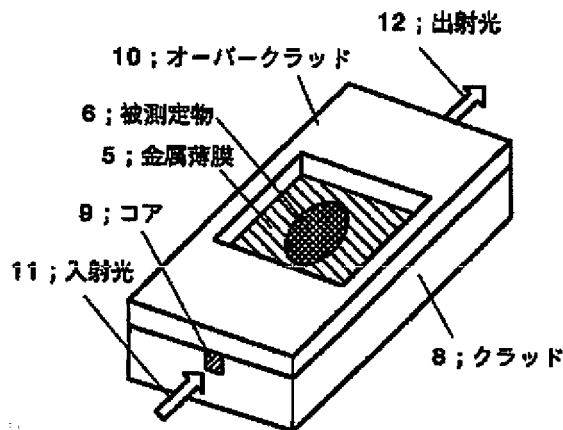
(54) 【発明の名称】 光導波路型 S P R 現象計測チップ、その製造方法および S P R 現象計測方法

(57) 【要約】

【課題】汎用性・生産性の高い光導波路作製技術を用いて、小型で交換の便利な S P R 現象計測チップ及びその製造方法、さらには S P R 現象計測方法を提供する。

【解決手段】光導波路と、前記コア9に少なくとも一部が直接接触し、かつ表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜6とを備えた光導波路型 S P R 現象計測チップであって、前記コアを伝播する光を計測することによって表面プラズモン共鳴現象を測定される試料が前記金属薄膜に接触するように設けた S P R 現象計測装置およびその製造方法、さらには S P R 現象計測方法を特徴とする。

【効果】小型で交換に便利であり、かつ複数箇所の同時測定可能なセンサや複数の試料を検出できる多チャンネルセンサなど、様々な機能を容易に付加することができる光導波路型 S P R 現象計測チップを提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアと前記コアの周囲に設けられたクラッドとを備え、前記コアは前記クラッドより高い屈折率を有し、前記コアに入射した光を閉じ込めて伝播する光導波路と、前記コアに少なくとも一部が直接接触し、かつ表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜とを備えた光導波路型SPR現象計測チップであって、前記コアを伝播する光を計測することによって表面プラズモン共鳴現象を測定される試料が前記金属薄膜に接触するように設けられることを特徴とする光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項2】 前記光導波路のコアは複数であり、前記コアのそれぞれに少なくとも一部が接触するようにそれぞれ金属薄膜を設けたことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項3】 前記光導波路のコアは分岐構造を有し、前記分岐構造によって、出射側のコアは複数本になるとともに、分岐したコアに少なくとも一部が接触するように金属薄膜を形成したことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項4】 分岐構造が、Y分岐、光カプラ、スラブ導波路のいずれかあるいは組み合わせであることを特徴とする請求項3に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項5】 分岐構造が、スイッチ機能を持つことを特徴とする請求項3に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項6】 光導波路のコアの一方の端面に入射された光を逆方向へ反射する機能を有する表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を設けるか、あるいは入射された光を逆方向へ反射する機能を有する前記端面までのコア上に表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を備えたことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項7】 前記光導波路は、前記光導波路に垂直に形成された前記金属薄膜に、ある入射角で向かう、光を入射するコアと、前記光を入射するコアと接続し、かつ前記金属薄膜で反射された表面プラズモン共鳴現象の影響を受けた光を伝播し、出射するコアとを有することを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項8】 前記光導波路は2本の平行に並んだコアを有し、前記光導波路の先端は傾斜した45°の角度で尖鋭化しており、尖鋭化した表面に金属薄膜が形成され、一方のコアに光を入射すると、尖鋭化した表面で光が反射し、他方のコアから表面プラズモン共鳴現象の影響を受けた反射光が出射されるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項9】 前記光導波路は2本の光導波路コアを有

し、前記光導波路の先端にプリズムが固定しており、前記プリズムの表面に金属薄膜が形成され、一方のコアに光を入射すると、他方のコアから表面プラズモン共鳴現象の影響を受けた反射光が出射されるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項10】 前記光導波路は光の伝播方向における金属薄膜の上流のコア部分に溝が形成され、前記溝に偏光板を組み込むことによって、もしくは前記コアの入射端面または出射端面に偏光板を貼り付けることによって、p偏光光を計測することのできるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項11】 前記光導波路は光を入射側のコアと光を出射する出射側のコアとを有し、その断面寸法は、入射側のコアの方が大きいことを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項12】 金属薄膜上に試料が流れるように流路が形成してあることを特徴とする請求項1に記載の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項13】 透明なクラッド基板にコアを形成するための所望の形状を持つ溝を形成する工程、その溝にクラッド材基板よりも屈折率の高いコアを形成する工程、形成されたコア上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成し、前記金属薄膜部分を除いた部分に、前記コアよりも屈折率の低いオーバークラッドを形成する工程を含むことを特徴とする光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項14】 透明なクラッド基板の上に、所望の形状を持つ、クラッドよりも屈折率の高いコアを形成する工程、そのコアの高さと同じになるようにクラッドを形成する工程、前記コアの上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成し、金属薄膜部分を除いた部分に、コアよりも屈折率の低いオーバークラッドを形成する工程を含むことを特徴とする光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項15】 光学平面を有する基板上に溶解が容易な金属犠牲層を形成する工程、前記金属犠牲層上に、所望の形状を持つ、クラッドよりも屈折率の高いコアを形成する工程、前記コアの上に、コアよりも厚くクラッドを形成する工程、前記犠牲層を溶解する溶解液中に浸漬し、犠牲層を溶解し、光学平面を有する基板を取り外す工程、コアが露出している面の上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成する工程、前記金属薄膜部分を除いた部分に、コアよりも屈折率の低いオーバークラッドを形成する工程を含むことを特徴とする光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項16】 コアまたはクラッドを形成した後に、切削により所望の形状のコアまたはクラッドを作製することを特徴とする請求項13から15に記載のいずれか

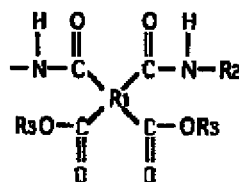
の光導波路型SPR現象計測チップ。

【請求項17】 コアまたはクラッドを形成した後に、レジストを塗布し、マスクを通してあるいは直接かつ選択された部分に光を照射してレジストを硬化させ、未硬化部分は溶剤で除去した後、エッチングによりレジストのない部分のコアまたはクラッドを除去することにより、所望の形状のコアまたはクラッドを作製することを特徴とする請求項13から15に記載のいずれかの光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項18】 コア、クラッドを形成する材料が透明な感光性物質であり、前記材料を基板上に塗布した後、マスクを通してあるいは直接かつ選択された部分に光を照射して潜像パターンを形成し、場合により以上の操作を繰り返した後、未照射部分を溶剤で除去することにより、所望の形状のコアまたはクラッドを作製することを特徴とする請求項13から15に記載のいずれかの光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

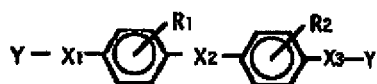
【請求項19】 前記透明の感光性物質が感光性のポリイミド系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系のうちのいずれかのオリゴマあるいはモノマであることを特徴とする請求項18に記載の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項20】 前記透明の感光性物質が化学構造式【化1】



(式中、R<sub>1</sub>はビスアルキルあるいはビスパーフルオロアルキルベンゼン、R<sub>2</sub>はアルキル、アルキルフェニレン、パーフルオロアルキルフェニレン、R<sub>3</sub>はアルキルあるいはフルオロアルキル基である。)で表されるポリイミド系オリゴマあるいはモノマであることを特徴とする請求項19記載の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項21】 前記透明の感光性物質が化学構造式【化2】



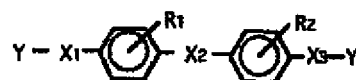
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキル基、アルコシ基またはトリフルオロメチル基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>は連結基、Yはエポキシ基あるいは

【化3】



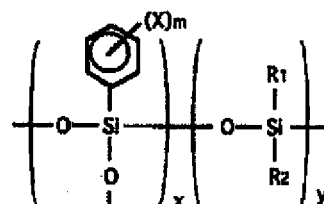
を示す。)で表されるエポキシ系オリゴマあるいはモノマであることを特徴とする請求項19記載の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項22】 前記透明の感光性物質が化学構造式【化4】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキル基、アルコシ基またはトリフルオロメチル基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>は連結基、Yはアクリル基あるいはメタアクリル基を示す。)で表されるアクリル系オリゴマあるいはモノマであることを特徴とする請求項19記載の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項23】 前記透明の感光性物質が化学構造式【化5】



(式中、Xは水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、mは1~4の整数を表す。x、yは各ユニットの存在割合を示し、x、yともにゼロであることは無い。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、メチル基、エチル基、イソプロピル基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が相等しくても良い。)であるシリコン系オリゴマあるいはモノマであることを特徴とする請求項19記載の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法。

【請求項24】 コアと前記コアの周囲に設けられたクラッドとを備え、前記コアは前記クラッドより高い屈折率を有し、前記コアに入射した光を閉じ込めて伝播するようになっている光導波路と、前記コアに少なくとも一部が直接接触する表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜とを備えた光導波路型SPR現象計測チップの前記金属薄膜に接触するように試料を設け、前記コアより光を入射し、前記コアを伝播した光を計測することにより、前記金属薄膜に接した試料の屈折率の影響を受けた表面プラズモン共鳴現象を測定することを特徴とするSPR現象計測方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光導波路型SPR現象計測チップ、その製造方法及びSPR現象計測方法、さらに詳細には光学系を用いて金属薄膜上の屈折率を測定することにより、特定物質の定量・定性を行うことができる表面プラズモン共鳴 (SPR) 現象測定において光を計測表面に導光できる光導波路型SPR現象計測チップ

及びその製造方法、さらには前記SPR現象計測チップを使用したSPR現象計測方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来化学プロセス計測、環境計測や臨床検査等で呈色反応や免疫反応を利用した測定が行われている。しかしこの測定方法では被測定物を抽出する必要があるほか、煩雑な操作や標識物質を必要とするなどの問題があり、標識物質を必要とすることなく、高感度で被測定物中の化学物質の定性・定量測定の可能なセンサとして光励起表面プラズモン共鳴現象を利用したセンサが提案・実用化されている。以下表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance) をSPRと略して用いる。

【0003】SPR現象測定装置は図22に示すように、光源1から発した光をp偏光光のみを通す偏光板2を通しレンズ3である入射角範囲を持たせて高屈折率プリズム4に入射させ、被測定物6に接したセンサ膜を有した金属薄膜5を照射し、金属薄膜からの反射光の強度変化を、プリズム4を通して光電子検出器7で検出するシステムが一般的である。

【0004】光源1から発した光は、プリズムと金属の界面でエバネッセント波となり、その波数は次式により求められる。

$$【0005】 k_{ev} = k_p n_p \sin \theta$$

ここで、 $k_p$ は入射光の波数、 $n_p$ はプリズムの屈折率、 $\theta$ は入射角である。

【0006】一方、金属薄膜表面では、表面プラズモン波が生じ、その波数は次式により求められる。

#### 【0007】

$$k_{sp} = (C/\omega) \cdot \sqrt{(\epsilon n^2 / (\epsilon + n^2))}$$

ここで、 $C$ は光速、 $\omega$ は角振動数、 $\epsilon$ は金属薄膜の誘電率、 $n$ は被測定物の屈折率である。

【0008】この、エバネッセント波と表面プラズモン波の波数が一致する入射角 $\theta$ もしくは入射光の波数の時、エバネッセント波は表面プラズモンの励起に使われ、反射光として観測される光量が減少する。

【0009】図22では、光源1から放射された光はレンズ3を通して常に一定の入射角度範囲を持った光を入射するようになっており、さらに広範囲の入射角の光を入射できるように、光源1と光電子検出器7は一定の反射角を保ちながら駆動できるタイプが多い (図22矢印参照)。

【0010】もしくは、図23に示すように入射光の角度は一定とし、入射光の波数が可変であるタイプ、あるいは反射光を分光できるタイプもある。図23において、符号は図1と同じものを示す。

【0011】SPR現象はプリズム・金属薄膜に接した被測定物の屈折率に依存するために、例えば試料を水として、図22のような構成のSPR測定装置で測定した場合、図24に示すようにある一定の角度で極小を持つ

曲線として検出することができ、被測定物6の濃度変化による屈折率変化等を測定するばかりか、金属薄膜5上に抗体などを固定化することにより、抗原と結合した抗体の屈折率変化を測定することにより、特定物質の定量を行うことができる。

【0012】近年、SPR現象測定装置は小型化への要求が高まってきている。しかし、図22のような機器構成では可動部分を有することによって装置が大きくなってしまい、また、計測部分おにも金属薄膜5の交換がとて不便であるという欠点があった。

【0013】そこで、ピアコア (Biacore) 社からファイバ型のSPR現象測定装置 (製品名Biacore Probe)、テキサスインスツルメント (Texas Instrument) 社からエボキシ樹脂中に光源、光電子検出器、偏光板、金属薄膜を配した小型のSPR現象測定装置 (製品名Spreeta) が販売されている。また、その他様々な小型SPR現象測定装置が提案されている。

【0014】しかし、ファイバ型のものはその端面に計測のための金属薄膜を形成しているものが多く、加工が困難で、ファイバ1本に付き一つの計測表面しか持つことができない。また、端面の反射光を取り出すためのスプリッターやカプラなどの光部品が必要となる。エボキシ樹脂などにすべての光学系を配したタイプのものは、すべての光学部品を精度よく配置しなければならず、しかも、金属薄膜の交換の利便性を失っている。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状を鑑みてなされたものであり、その目的は、汎用性・生産性の高い光導波路作製技術を用いて、小型で交換の便利なSPR現象計測チップ及びその製造方法、さらにはSPR現象計測方法を提供することである。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明による光導波路型SPR現象計測チップは、コアと前記コアの周囲に設けられたクラッドとを備え、前記コアは前記クラッドより高い屈折率を有し、前記コアに入射した光を閉じ込めて伝播する光導波路と、前記コアに少なくとも一部が直接接触し、かつ表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜とを備えた光導波路型SPR現象計測チップであって、前記コアを伝播する光を計測することによって表面プラズモン共鳴現象が測定される試料が前記金属薄膜に接触するように設けられることを特徴とする。

【0017】また、本発明による光導波路型SPR現象計測チップの製造方法は、透明なクラッド基板に、コアを形成するための所望の形状を持つ溝を形成し、その溝にクラッド材基板よりも屈折率の高いコアを形成し、その上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成し、金属薄膜部分を除いた部分に、コアよりも屈折率

の低いオーバークラッドを形成することを特徴とする。

【0018】本発明による第二の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法は、透明なクラッド基板の上に、所望の形状を持つ、クラッドよりも屈折率の高いコアを形成し、そのコアの高さと同じになるようにクラッド形成し、その上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成し、金属薄膜部分を除いた部分に、コアよりも屈折率の低いオーバークラッドを形成することを特徴とする。

【0019】本発明による第三の光導波路型SPR現象計測チップの製造方法は、光学平面を有する基板上に溶解が容易な犠牲層を形成し、その上に、所望の形状を持つ、クラッドよりも屈折率の高いコアを形成し、その上に、コアよりも厚くクラッドを形成し、犠牲層を溶解する溶解液中に浸漬し、犠牲層を溶解し、光学平面を有する基板を取り外し、コアが露出している面の上に、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜を形成し、金属薄膜部分を除いた部分に、コアよりも屈折率の低いオーバークラッドを形成することを特徴とする。

【0020】本発明の特徴は、SPR現象計測チップに光導波路を適応した点にある。光導波路作製技術を用いれば、導波路コアを一つのチップ上に多数作製したり、途中で分岐するなど、様々な機能を持たせることができ、それらのSPR現象計測チップを安価で多量に作製することが可能である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明によるSPR現象測定の実施の形態は図23の形式の応用であり、プリズムの代わりに光導波路を使用し、スペクトルを計測するものである。

【0022】光導波路を用いたSPR現象計測チップの概略図を図1に示す。光導波路は直線の導波路のコア9と、前記コア9の周りに、前記コア9よりも屈折率の低いクラッド8及びオーバークラッド10を設けた構造になっている。コア9の一部には表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜5が直接に接する形で形成されており、この部分が計測表面となる。入射光11はコア9に入射され、計測表面上の試料6とSPR現象が生じ、出射光12として出射される。出射された光の光量変化や、スペクトル変化を計測することにより、SPR現象を観察することができる。

【0023】図1のようなSPR現象計測チップを作製する場合、図2(a)に示すようにクラッド8にコアを形成するための溝13を作製し、その溝13にコア9を形成し(図2(b))、その上に表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜5を形成する(図2(c))。金属薄膜5はコア9を少なくとも一部に形成していればよく、クラッド8全体に形成してもよい。この段階でもSPR現象の計測は行えるが、試料を乗せるための窪みをオーバークラッド10で作製した方が望ましい(図2(d))。

【0024】また、図3に示すように、クラッド8の上に、コア9を形成する(図3(a))。その後、コア9と同じ高さまでクラッド8を形成する(図3(b))。その後、金属薄膜5を形成し(図3(c))、試料を乗せるための窪みを作製する。

【0025】さらに、図4のように、平滑な基板14の上に1μm程度のクロム膜(犠牲層)15を形成し(図4(a))、その上にコア9を形成する(図4(b))。その上に、クラッド8を形成し(図4(c))、クロム膜(犠牲層)15を溶かして基板14を剥離する(図4(d))。その上にオーバークラッド10を計測領域を除いて形成し、金属薄膜5を形成することによっても作製できる。

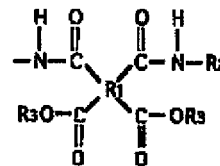
【0026】所望の形状のコアまたはクラッドを得る方法は、(1)コアまたはクラッドを形成した後に、ダイシングソーやドリルなどによって切削する方法、(2)コアまたはクラッドを形成した後に、レジストを塗布し、所望の部分のみレジストを硬化させ、未硬化部分を除去し、コア、クラッドのエッチングを行うことによって、レジストの無い部分を除去する方法、(3)コアまたはクラッドに感光性物質を利用し、材料を基板に塗布あるいは液だめに入れ、マスクを通してあるいは直接に光を照射し、照射していない部分を溶媒で除去する方法が挙げられる。

【0027】上記(3)の方法における、感光性物質は感光性のポリイミド系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系オリゴマあるいはモノマである。

【0028】上述のポリイミド系感光性物質としては、たとえば、下記の構造式1で表されるポリイミド系オリゴマあるいはモノマを例として挙げるができる。

【0029】構造式1

【化6】

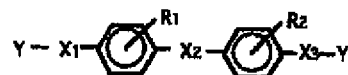


(式中、R<sub>1</sub>はビスアルキルあるいはビスパーフルオロアルキルベンゼン、R<sub>2</sub>はアルキル、アルキルフェニレン、パーフルオロフェニレン基、R<sub>3</sub>はアルキル基あるいはフルオロアルキル基である。)

また、上述のポリイミド系感光性物質としては、たとえば、下記の構造式2で表されるエポキシ系オリゴマあるいはモノマを例として挙げるができる。

【0030】構造式2

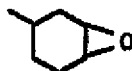
【化7】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またトリフルオロメチル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は連結基、 $Y$ はエポキシ基あるいは

【0031】

【化8】

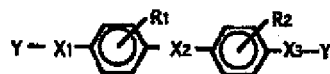


を表す)

さらに、上述のアクリル系感光性物質としては、たとえば、下記の構造式3で表されるアクリル系オリゴマあるいはモノマを例として挙げる事ができる。

【0032】構造式3

【化9】

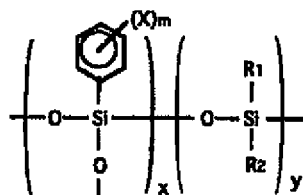


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またトリフルオロメチル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は連結基、 $Y$ はアクリル基あるいはメタアクリル基を示す。

【0033】さらに、上述のシリコン系感光性物質としては、たとえば、下記の構造式4で表されるシリコン系オリゴマあるいはモノマを例として挙げる事ができる。

【0034】構造式4

【化10】



(式中、 $X$ は水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、 $m$ は1~4の整数を表す。 $x$ 、 $y$ は各ユニットの存在割合を示し、 $x$ 、 $y$ ともにゼロであることは無い。 $R_1$ 、 $R_2$ は、メチル基、エチル基、イソプロピル基を表し、 $R_1$ と $R_2$ が相等しくても良い。)

これら本発明の感光性オリゴマあるいはモノマ材料の高分子化は、構造式で表される成分中に含まれるエポキシ基は水酸基などの反応基間の光による結合によって架橋することで行われる。架橋反応を効率良く十分に起こさせるためには光重合開始剤を添加することが望ましい。光重合開始剤としては、スルフォニウム塩、オスミウム塩などの光カチオン重合開始剤が代表的なものとして挙げられる。

【0035】また、本発明のシリコン系感光性材料の高分子化は感光剤とオリゴマ及びモノマの反応による場

合も含まれる。感光剤としてはアジドビレンなどのアジド化合物、4,4'-ジアジドベンザルアセトン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノンなどのビスアジド化合物、ジアゾ化合物が代表的なものである。

【0036】また本発明のアクリル系感光性材料の高分子化は感光剤とオリゴマ及びモノマの反応による。感光剤としてはジフェニルトリケトンベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ジアセチル等のカルボニル化合物や過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、アジドビレン等のアジド化合物、4,4'-ジアジドベンザルアセトン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2,6-ジ- (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン等のビスアジド化合物、ジアゾ化合物が代表的なものである。

【0037】光導波路のコアの形状は、マスクのパターンを変えることによって様々に変えることが可能である。

【0038】図5に示すように、単なる直線のコア9のような形状はもちろん、図6のように、U字型に曲げたコアを形成することができる。また、図7に示すように、コア9がクラッド8の右端まで形成してあり、そのコア9に接する形で金属薄膜5を形成してもよい。

【0039】以下、図5、図6中の16の領域(破線で示す)は金属薄膜を想定しているが、説明のために透明に表記している。また、その金属薄膜16はコア9に接していればよく、特に形状や大きさを限定しているものではない。また、図5以降、オーバーラップ10を省略して表記しているものは、コアの形状をわかりやすくするためである。

【0040】後述するSPR現象計測チップと光源・光検出器とを接続する場合、図5では入射光11と出射光12の2ヶ所において接続しなければならないのに対して、図6、図7に示すようなコアの形状である場合、光の入出力に光ファイバと光ファイバアレイを用いることによって、光接続が1ヶ所でできるという利点がある。

【0041】図8のように多数のコアを形成することもできる。それぞれのコア9上に形成してある金属薄膜16a、16b、16c上に、それぞれ、ある特定の物質A、B、Cに反応して金属薄膜16a、16b、16c上の屈折率を変化させるセンサ膜をそれぞれ固定化すれば、試料中に物質Aが含まれていれば金属薄膜16a上に生じるSPR現象に変化が生じる。このように複数の特定物質の検出を行うことができるマルチチャンネルセンサとして使用することが可能である。

【0042】図8に示すSPR現象計測チップでは、11a、11b、11cと示すように、それぞれに光を入射しなければならないが、図9、図10、図11に示す

ようなY分岐17、光カプラ18、スラブ導波路19等の分岐構造を導波路中に形成することによって、入射光を一つにすることができる。また、熱光学光スイッチ等のスイッチ機能を導波路に持たせれば、任意の導波路へ光を入射することができる。

【0043】図10に示す光カプラ18は、コア9の近寄った部分で光の結合が生じ、11d、11eのいずれかに入射された光が12d、12eにわかれて出射される。分岐した後に、金属薄膜16を配することによって2ヶ所でのSPR共鳴現象の計測が可能となる。光カプラとY分岐導波路を多段に重ねることによって、より多くの分岐をさせることが可能であるが、図11に示すスラブ導波路19では、1度に2つ以上の分岐をさせることが出来、より多くの箇所(多チャンネル)でのSPR共鳴現象を計測するのに向いている。

【0044】多チャンネル計測の方法としては、図12に示すように、複数本のコア9が例えば45°の角度で側面に向いており、側面に接した部分にはSPR現象を起こす金属薄膜5を有する光導波路が考えられる。コアの側面への角度は光が全反射する角度で、図12中の矢印のように光電子検出器で検出されればよく、もとのコアを逆方向へ進まなければよい。

【0045】コア11に入射された光は、伝播し、金属薄膜5でSPR現象を起こし、矢印のように反射した光をPSD(Position Sensitive Detector: 半導体光位置検出器)、ラインセンサ20などで検出すれば、SPR現象を多チャンネルで観察できる。また、図12の導波路を上下方向に重ねればより多数のチャンネルでの計測が可能で、面領域での観察が可能である。

【0046】また、図13に示すように、側面で反射した光が伝送するコアを形成する方法も考えられる。

【0047】さらに、より微小な領域での計測ができるように、図14に示すように、2本のコア9を有する光導波路を光が矢印のように反射するように先端を45°の角度で尖鋭化し、その表面には金属薄膜5を形成してある形状も考えられる。入射光11はコア9を伝播し、金属薄膜5にてSPR現象を起こしつつ2回反射し、出射光12として取り出すことができる。

【0048】同様な方法として、図15に示すように、2本のコアを有する光導波路の先端にプリズム21を固定し、表面に金属薄膜5を形成する。入射光11はコア9を伝播し、プリズム21上の金属薄膜でSPR現象を起こしつつ2回反射し、出射光12として取り出すことができる。2回反射させるうち、一方は完全な反射を起こさせるためのミラー面としてもよい。

【0049】図14のような形状のSPR現象計測チップは、図16a～図16eに示す手順で作製することが可能である。図16aのようなクラッド8中にコア9を埋設した光導波路を作製する。光導波路を図16bのよ

うに、先端が45°の角度で鋭くなっているブレード22でカットする。すると、図16cに示すように、先端が45°で尖鋭化されている導波路が2つできる。その2つの導波路を図16dのように貼り合わせ、図16eのように、精鋭化されている表面に金属薄膜5を形成すれば作製することができる。

【0050】図14のような光導波路はコア径を数μm程度とすれば、数μm四方でのSPR計測が可能で、例えば試料中の任意の個所に、このSPR現象計測チップを挿入して計測することが可能である。

【0051】SPR現象計測チップを使用した測定方法としては、入射光として単色光源を用いれば、出射光は光検出器で受光光量を検出し、その変化から試料の変化を類推することができる。入射光として波数可変(波長可変)の光源を用いれば、出射光を光検出器で測定し、図24の横軸を波数(波長)としたスペクトル曲線を得ることができる。これは、入射光として白色光源などの広波長光源を用い、出射光を分光器で測定しても同じ曲線が得られる。

【0052】SPR現象計測チップと光源・光検出器の接続は、図17のように、光ファイバ24をスプライスもしくはアレイ等の固定具23で固定し、光導波路部分と接着する方法が考えられる。図17の応用として、光導波路作製の時に光ファイバを挿入固定するための溝を作製してしまい、適当な段階で、ファイバを溝に固定するという方法もある。

【0053】いずれの場合も、従来の光通信用の光導波路作製技術及び光導波路-光ファイバ接続技術を応用できる。また、この接続には、出射側のコア径を、入射側のコア径よりも小さくし、結合を簡便にすることができる。図17のタイプのものは光ファイバコネクタ25で光源・光検出器と簡単に接続ができることから、SPR現象計測チップの交換も簡便で、光源・受光器の選択も自由に変えることができる。また、損失の低い光ファイバを用いているのでSPR現象計測チップは真空装置のように挿入が困難な場合や防爆の必要がある場合など、遠隔地に複数設置しておき、測定を手元で行うことも可能である。

【0054】効果的にSPR現象を起こさせるためには、p偏光光を入射する必要がある。次の3つの方法が考えられる。(1)図17における光ファイバ24を偏波保持ファイバとする方法、(2)光導波路途中にコアに垂直に溝を切り、その溝に偏光板を固定する方法、(3)図1の光導波路の入射端もしくは出射端に偏光板を貼り付ける方法がある。さらに、光導波路作製技術を用いれば、図18のように、測定表面上に試料の流路26を形成することも可能である。

【0055】図2(d)のオーバークラッド10の形状を試料が流れることのできる形状にし、その上に天板28を貼り付け、試料の出入口となる試料を流すための配

管であるキャピラリー27等を取り付ければSPR現象を計測するためのチップとフローセルを一体化することができる。なお、図18で天板28はわかりやすいように透明に記載してあるが、透明でなくともよい。

【0056】なお、表面プラズモン共鳴現象を起こす金属薄膜としては、従来この種のSPR現象計測装置に使用される金属薄膜を有効に使用できる。この金属薄膜は、好ましくは40～52nmであるのがよい。この範囲を外れると、表面プラズモン共鳴現象を反射光を使って検出するのが困難になると言う欠点を生じるからである。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0058】

【実施例1】直径10cm、厚さ1mmの透明なガラスウェハ基板上に高分子クラッド材をスピコート法で塗布し、加熱して硬化させ、400 $\mu$ mのクラッド層を作製する。次にダイシングソーで幅200 $\mu$ m深さ200 $\mu$ mの直線の溝を作製し、その溝に高分子コア材を流し入れ、加熱して硬化させる。

【0059】その後、表面を研磨して、平滑な表面とし、その上にスパッタ法によりチタンを数十Å形成し、さらにその上にスパッタ法により金を形成し、合わせて500Åの金属薄膜を形成する。金属薄膜の上にはUV硬化型高分子クラッド材を塗布し、マスクを用いて必要部分を硬化させ、試料のための簡易なセルを作製する。

【0060】このままでは金属薄膜上に不純物がついている可能性があるため、反応性イオンエッチング法(Reactive Ion Etching:以下RIE法とする)で軽くドライエッチングを行い、不純物を取り除いたほうがよい。

【0061】以上の方法により、図1のような導波路コアが直線形状で、断面形状が200×200 $\mu$ mであり、コアの上に金属薄膜を有し、試料のためのセルを有したSPR現象計測チップを作製することができる。

【0062】この直線導波路コアを、ひとつのチップ上に多数作製すれば簡単に多チャンネル計測のできる、図8～12のようなSPR現象計測チップを作製することができる。

【0063】このSPR現象計測チップを光学接続するために光ファイバを使用する手法は以下になる。ガラスブロックにV字の溝を切り、溝にクラッド径250 $\mu$ m、コア径200 $\mu$ mの光ファイバを埋め込み、その上からガラス板で挟み込みUV接着剤で固定する。光ファイバを固定したガラスブロックのSPR現象計測チップと接続する面を光学研磨し、SPR現象計測チップ側も光学研磨する。光ファイバを固定したガラスブロックとSPR現象計測チップは、光通信用導波路の光ファイバアレイとの接続装置を用いて簡単に接続することが

できる。

【0064】図8のような多数のコアを持つSPR現象計測チップにおいても、V字型の溝を複数作製し、その溝と溝のピッチを、導波路のコア間のピッチと同じにし、接続装置を用いて接続することが簡単にできる。

【0065】光の入射側、出射側に接続した光ファイバにはコネクタを作製すれば、光源、分光器への接続が非常に容易になり、また、光源、分光器の種類を換えながら測定することも可能である。

【0066】

【実施例2】直径10cm、厚さ1mmの透明のガラスウェハ基板上に、前記構造式2のエポキシ系オリゴマ材料で屈折率1.5185(波長633nm)となる膜厚40 $\mu$ mのクラッド材料を塗布した。紫外線露光、硬化後この上に同じエポキシ系材料で屈折率1.5394(波長633nm)の導波路コア材料を塗布、幅62.5 $\mu$ mのU字パターンマスクを通して紫外線照射し、露光後現像により露光硬化した部分以外を溶解除去し、U字形のコアを形成した。この上に前クラッド材と同様の材料を40 $\mu$ m塗布、静置後、コアの一部を露出させるパターンマスクを通して紫外線照射し、硬化、未硬化部分を溶解、除去した。

【0067】以上の方法により、図6のような導波路コアがU字形で、コアの断面形状が10×10 $\mu$ mであり、コアの上に金属薄膜を有したSPR現象計測チップを作製することが可能である。

【0068】また、U字形のコアを作製した後、クラッド層を50 $\mu$ m作製する。その後、U字形のコアの側面をダイシングソーでカットし、コアの側面に直接接する形で金属薄膜を形成すれば、図7のような導波路コアがU字形で、コアの断面形状が50×50 $\mu$ mであり、コアの側面に金属薄膜を有したSPR現象計測チップを作製することができる。

【0069】これら、U字形の導波路コアを持つSPR現象計測チップは光ファイバとの接続は1回で済むという利点がある。ガラスブロックにV字型の溝を2本形成し、この溝に光ファイバを埋め込み、ガラス板で挟み込みUV接着剤で固定する。この時、2本の溝の幅は、U字形の光ファイバの入射側と出射側の間の距離と同じにする。この、2本の光ファイバを固定したガラスブロックを前述の接続装置でSPR現象計測チップと接続する。

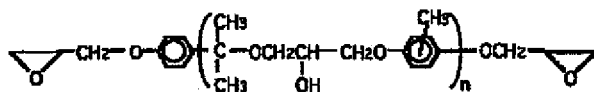
【0070】

【実施例3】シリコンの基板上にクロムを1 $\mu$ m程度スパッタし、高分子クラッド材をスピコート法で塗布し、加熱して、クラッド層を50 $\mu$ m形成する。その後、UV感光性コア材として、以下に示す構造式を有する液状のエポキシオリゴマと光重合開始剤2wt%を調整した溶液を準備した。

【0071】



## 【化11】



【0072】UV感光性コア材を同様にスピンコート法で塗布し、所望の形状のコアが作製できるようにパターンのついたマスクを通してUV光を照射し、硬化させる。コアの高さは10 $\mu\text{m}$ とする。未硬化部分は溶剤で除去し、その後、高分子クラッド材をコアの上50 $\mu\text{m}$ の厚さになるように塗布、加熱し、硬化する。

【0073】そして、ダイシングソーの歯の形状が45°になっているもので、導波路コアと垂直の方向へ、シリコン基板までカットする。カット後、基板全体をクロム溶解溶液中に浸し、クロムを溶かし、高分子導波路部分をシリコン基板から剥離する。すると、先端を45°にカットした導波路が2枚できるので、その2枚を貼り合わせ、カットした表面に金属薄膜をスパッタする。

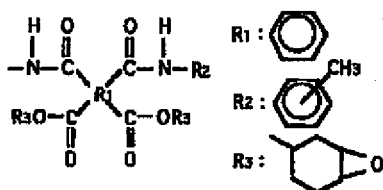
【0074】以上の方法により、図13のような2本の導波路を有し、先端を45°に尖鋭化し、金属薄膜を形成したSPR現象計測チップを作製することが可能である。

## 【0075】

【実施例4】ガラスの基板上に、高分子クラッド材をスピンコート法で塗布し、加熱して、クラッド層を50 $\mu\text{m}$ 形成する。その後、UV感光性コア材として、以下に示す構造式で表されるイミドポリゴマと光重合開始剤2wt%を調整した溶液を準備した。

## 【0076】

## 【化12】



【0077】UV感光性コア材を同様にスピンコート法で塗布し、所望の形状のコアが作製できるようにパターンのついたマスクを通してUV光を照射し、硬化させる。コアの高さは10 $\mu\text{m}$ とする。未硬化部分は溶剤で除去し、その後、高分子クラッド材をコアの上50 $\mu\text{m}$ の厚さになるように塗布、加熱し、硬化する。次に、ダイシングソーを用いて、コアと45°の角度で切断し、切断面は光学研磨し、金属薄膜を形成する。

【0078】なお、45度の入射角度で金属薄膜に入射されて光は、反射してクラッドを伝播するため、反射した先には光検出器を置く必要があるが、反射方向にもコアを作製することによって、反射光を光ファイバで取り出すこともできる。

【0079】以上の方法により、45°の角度で切断された導波路端面の、金属薄膜で反射した光を計測するタ

イプのSPR現象計測チップを作製することが可能である。

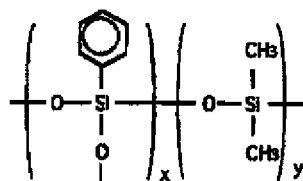
【0080】このタイプの導波路コアを多数並べて作製すると、図8のようなマルチチャンネルのSPR現象計測チップが作製でき、さらにこの導波路を何枚も重ねれば面方向のマルチチャンネル化が可能である。

## 【0081】

【実施例5】実施例1と同じ方法で金属薄膜まで形成した後、UV感光性クラッド材として、以下の構造式で表されるアクリルオリゴマを光重合開始剤2wt%を調整した溶液を準備した。

## 【0082】

## 【化13】



【0083】UV硬化性高分子クラッドをスピンコート法で塗布し、流路を作製できるようなパターンのマスクを用いて、UVを照射する。もちろん流路部分はSPR現象計測領域に重なっている。未硬化部分を溶剤で除去した後に、流路の入口、出口にキャピラリーを取りつけ、UV接着剤で固定する。その後、チップ全体を天板で蓋をする。

【0084】以上の方法により、図18のようなフローセルが一体化されたSPR現象計測チップを作製することが可能である。

## 【0085】

【実施例6】ガラス基板上にCrを1 $\mu\text{m}$ ほどスパッタ法により形成し、その上にコアとなるUV硬化性高分子材料を厚さ62.5 $\mu\text{m}$ となるように、塗布し、マスクを通してUV光を照射し、コアの部分のみ硬化させる。

【0086】未硬化部分は有機溶剤で除去し、その上にクラッドとなる高分子材料を塗布し硬化させる。その上に、ガラス基板を貼り付け、Crを溶解する溶剤に浸漬し、最初のガラス基板を剥離する。

【0087】剥離した面は平滑な面となっており、研磨などの特別な手法を必要としない。その剥離した面にUV硬化性のオーバークラッドを塗布し、計測表面を除いて、硬化させ、その上に接着性を高めるTiを50Å、Auを450Å、スパッタ法により形成する。

【0088】作製した光導波路型SPR現象計測チップの概略図を図19に示す。図中、(a)は平面図、(b)は側面図、(c)は図(a)のA-A断面図であ

る。光導波路のコア9はひとつのSPR現象計測チップに4本作製し、コアは断面形状が62.5×62.5μmとし、直線形状とした。そして、SPR現象計測チップへの光の入出力には62.5μmコア、125μm外径の光ファイバ30を用いた。オーバーラッド10は図中斜線の部分には形成せず、その部分では光導波路のコア9と金属薄膜5が直接接しており、SPR現象を引き起こす配置となっている。

【0089】光ファイバをハロゲンランプ、分光器へ接続し、実際に測定した結果を図20、図21に示す。

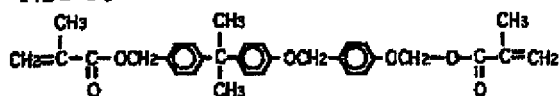
【0090】図20では、試料無し（空気を試料とした）場合のスペクトルと、計測領域に水を滴下した場合のスペクトルを示している。水を滴下することによりSPR現象が生じ、透過率が減少していることがわかる。また、図21には試料を水（aで示す）、1wt% KCl（bで示す）、10wt% KCl溶液（cで示す）として測定を行った。各溶液の屈折率の違いからスペクトルに変化が現れていることがわかり、SPR現象測定に十分な性能を発揮していることがわかる。

【0091】

【実施例7】実施例8と同様な方法により、UV硬化性高分子材料として以下の構造式で表されるアクリルオリゴマと光重合開始剤2wt%を調整した溶液を用い、光導波路型SPR現象計測チップを作製した。

【0092】

【化14】



【0093】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、汎用性・生産性の高い光導波路作製技術を用いて製造するため、小型で交換に便利であり、かつ複数箇所の同時測定可能なセンサや複数の試料を検出できる多チャンネルセンサなど、様々な機能を容易に付加することができる光導波路型SPR現象計測チップを提供できる。また、光導波路型SPR現象計測チップの製造方法によれば、光導波路のコアを一つのチップ上に多数作製したり、途中で分岐するなど、様々な機能を持たせることができ、それらのSPR現象計測チップを安価で多量に作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光導波路型SPR現象計測チップの一態様の斜視図。

【図2】光導波路型SPR現象計測チップの製造方法の説明図。

【図3】光導波路型SPR現象計測チップの製造方法の説明図。

【図4】光導波路型SPR現象計測チップの製造方法の説明図。

【図5】直線コア形状の光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図6】U字コア形状の光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図7】U字コア形状（側面計測表面）の光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図8】複数コアを有する光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図9】Y分岐を有する光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図10】光カプラを有する光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図11】スラブ導波路を有する光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図12】マルチチャンネル光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図13】側面反射型光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図14】光導波路の先端を計測表面とした光導波路型SPR計測現象チップの概略図。

【図15】光導波路とプリズムを組合せた光導波路型SPR計測現象チップの概略図。

【図16a】図14の光導波路型計測チップの製造方法の説明図。

【図16b】図14の光導波路型計測チップの製造方法の説明図。

【図16c】図14の光導波路型計測チップの製造方法の説明図。

【図16d】図14の光導波路型計測チップの製造方法の説明図。

【図16e】図14の光導波路型計測チップの製造方法の説明図。

【図17】光ファイバスプライス、光ファイバアレイにより光ファイバと接続した光導波路型SPR現象計測チップの斜視図。

【図18】金属薄膜上に流路を形成した光導波路型SPR現象計測チップの斜視図。

【図19】実施例8により作製した光導波路型SPR現象計測チップの概略図。

【図20】実施例8による測定結果を示す図。

【図21】実施例8による測定結果を示す図。

【図22】従来の入射角計測タイプにおけるSPR現象測定装置の概略図。

【図23】従来のスペクトル計測タイプにおけるSPR現象測定装置の概略図。

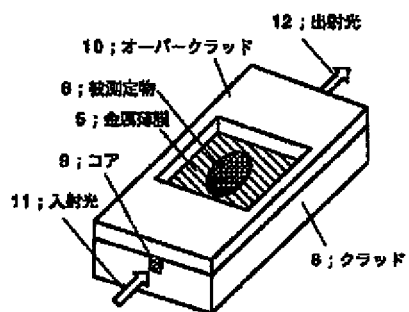
【図24】図22で構成される装置を用いてSPR現象を計測した結果を示す図。

【符号の説明】

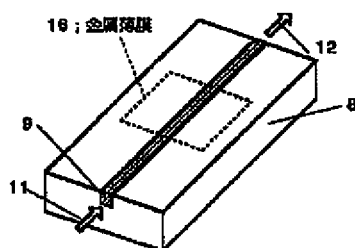
- 1 光源
- 2 偏光板（偏光子）

- |    |                       |    |                      |
|----|-----------------------|----|----------------------|
| 3  | レンズ                   | 16 | 透明に表記の金属薄膜           |
| 4  | 高屈折率プリズム              | 17 | Y分岐                  |
| 5  | 金属薄膜                  | 18 | カプラ                  |
| 6  | 試料(被測定物)              | 19 | スラブ導波路               |
| 7  | 光電子検出器                | 20 | PSD                  |
| 8  | クラッド                  | 21 | プリズム                 |
| 9  | 導波路コア                 | 22 | ブレード                 |
| 10 | オーバークラッド              | 23 | 光ファイバスプライス(光ファイバアレイ) |
| 11 | 入射光                   | 24 | 光ファイバ                |
| 12 | 出射光                   | 25 | 光ファイバコネクタ            |
| 13 | 溝                     | 26 | 計測表面上に配した流路          |
| 14 | 光学平面を有する基板            | 27 | キャピラリー(試料を流すための配管)   |
| 15 | 1 $\mu$ m程度のクロム膜(犠牲層) | 28 | 天板                   |

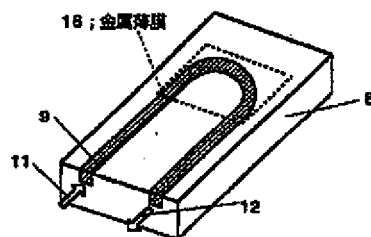
【図1】



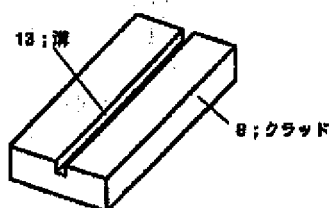
【図5】



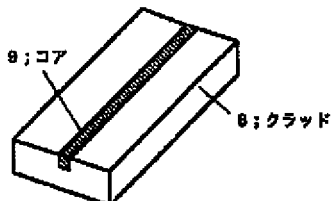
【図6】



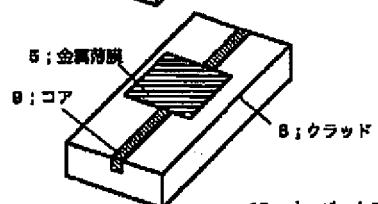
【図2】



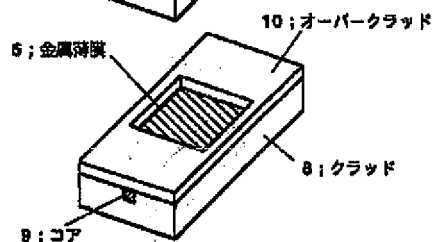
(a)



(b)

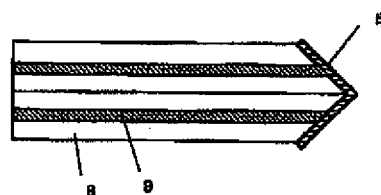


(c)

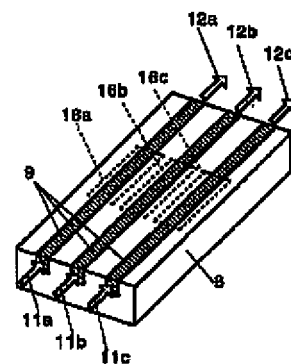


(d)

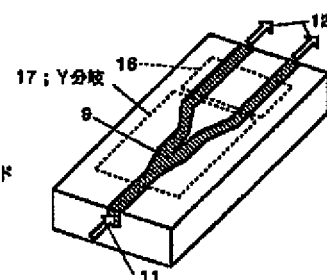
【図16e】



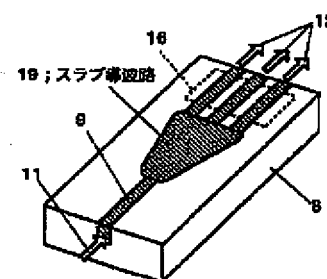
【図8】



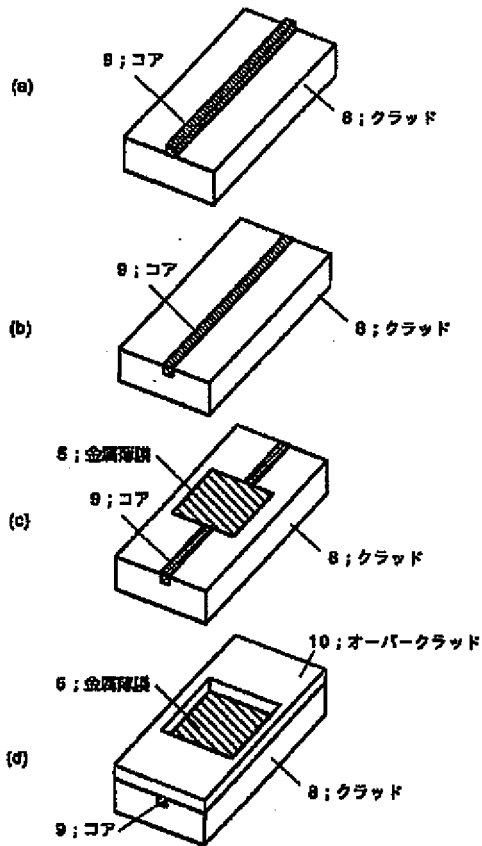
【図9】



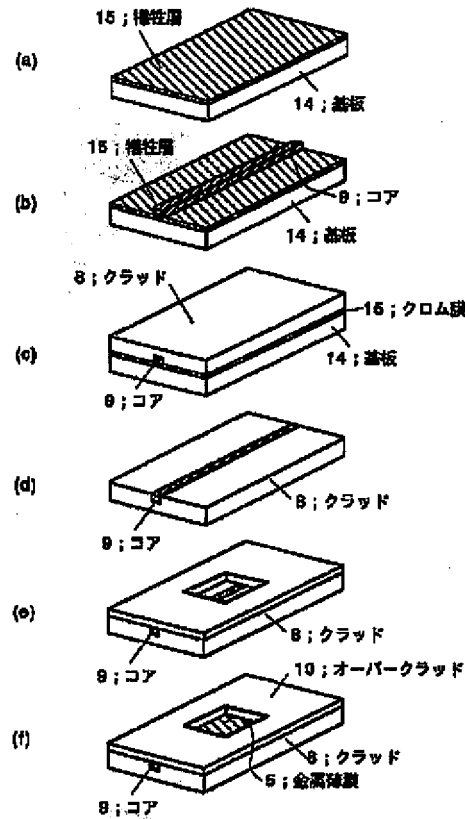
【図11】



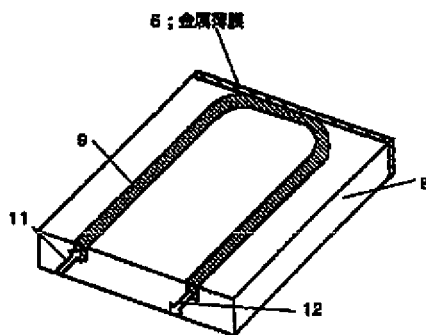
【図3】



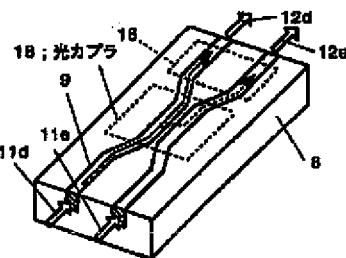
【図4】



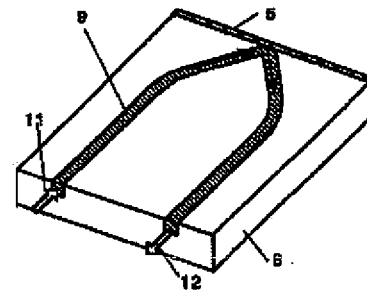
【図7】



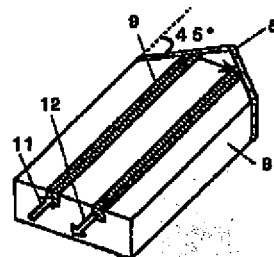
【図10】



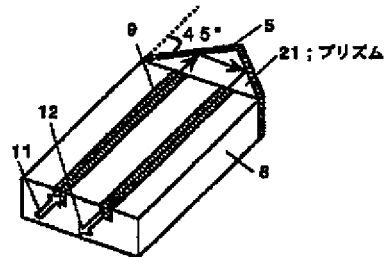
【図13】



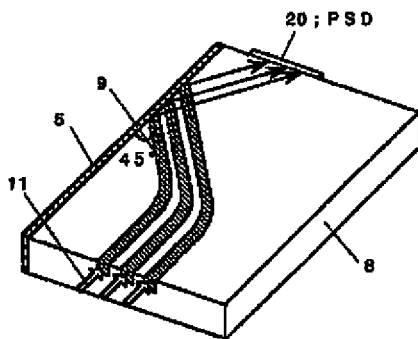
【図14】



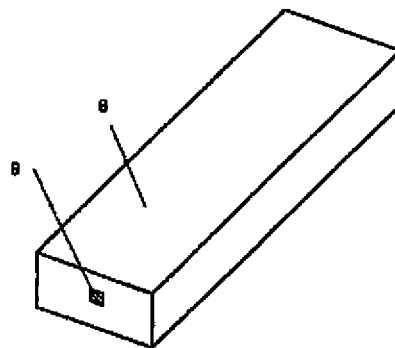
【図15】



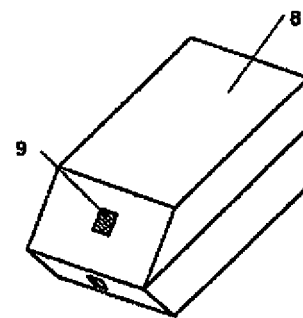
【図12】



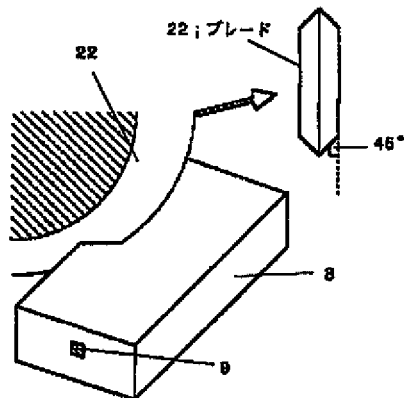
【図16a】



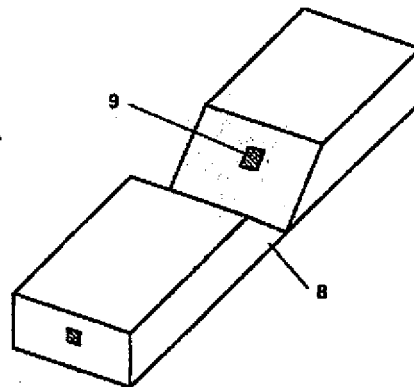
【図16d】



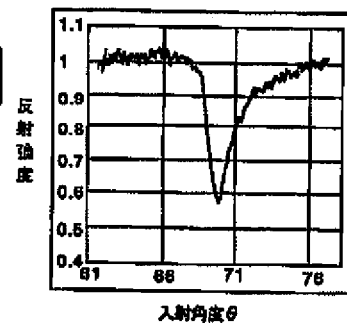
【図16b】



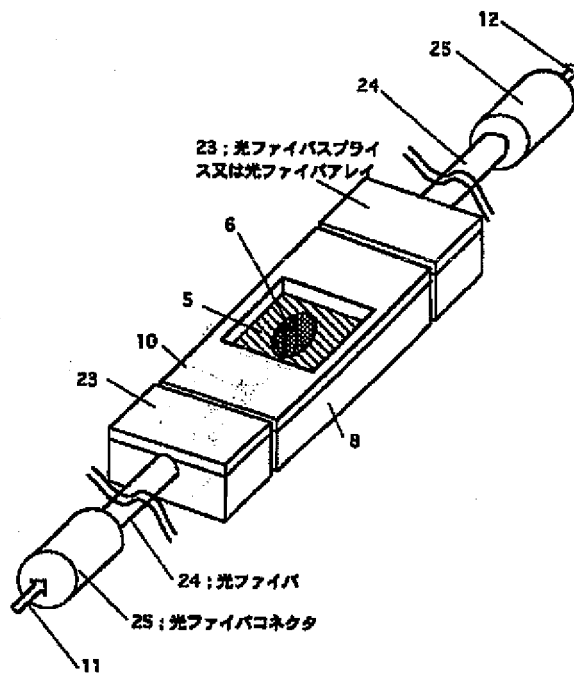
【図16c】



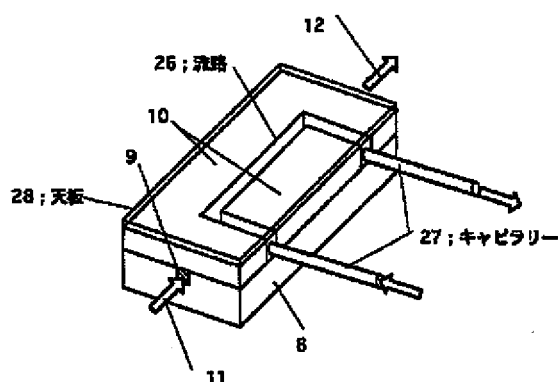
【図24】



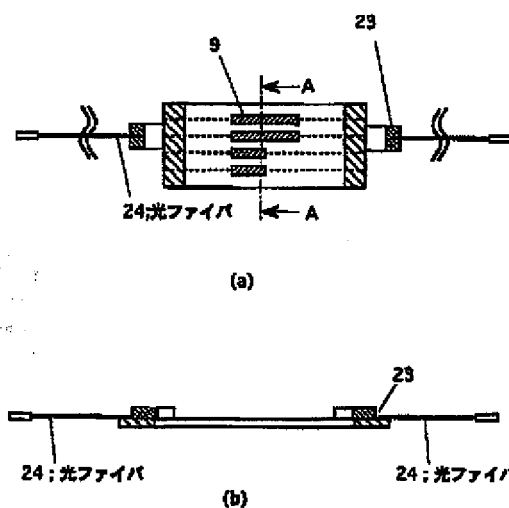
【図17】



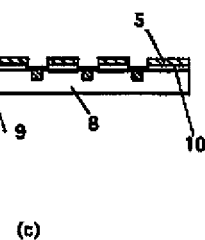
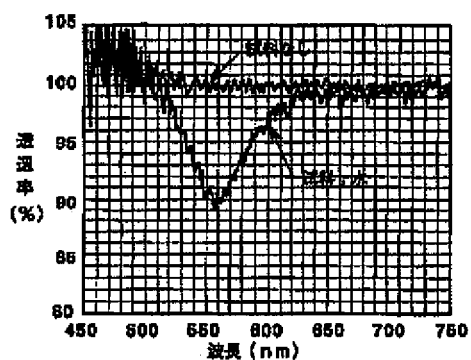
【図18】



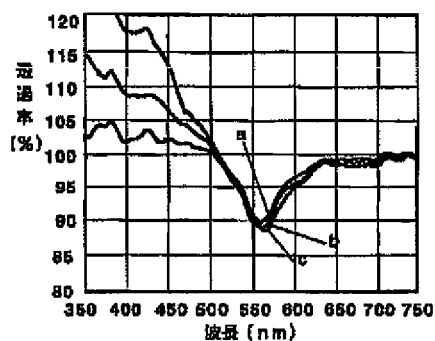
【図19】



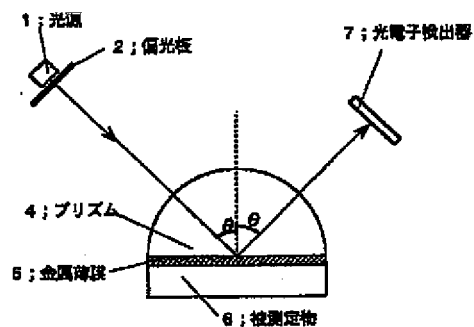
【図20】



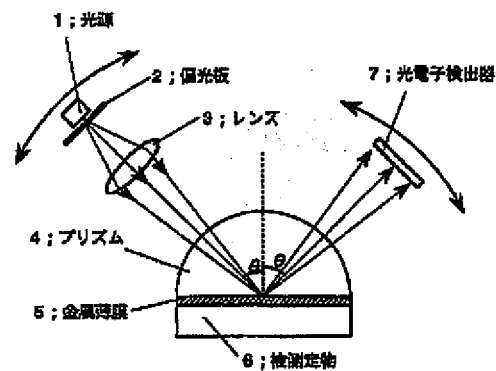
【図21】



【図23】



【図22】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 弦  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 堀内 勉  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 飛田 達也  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内

(72)発明者 田部井 久男  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内

(72)発明者 今村 三郎  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内

Fターム(参考) 2G059 AA05 EE02 EE05 EE12 GG00  
JJ12 JJ17 JJ19 JJ22 KK01  
KK04

2H047 KA03 KA12 KA15 KB04 LA12  
NA01 QA05 RA01